

unter Kochen Terephthalsäure, welche durch ihre Eigenschaften (Schmp., Unlöslichkeit in Wasser), sowie ihren Dimethylester (Schmp. 140°) gekennzeichnet wurde.

Paraffinische Kohlenwasserstoffe, welche bei der Schwefelsäure-Behandlung der Öle unangegriffen durch die Säure übrigbleiben, sind, wie in allen Fraktionen des Steinkohlenteers, auch in den von 270—320° in kleiner Menge (bis 1%) vorhanden. Aus den Schweröl-Nachläufen (270—300°) wurden sie nach erschöpfender Sulfurierung in öliger Form erhalten. Sie waren nach ihrem spezif. Gew., dem Brechungsindex, ihrem chemischen Verhalten, sowie den in der Technik gebräuchlichen Merkmalen, wie Flamm- und Zündpunkt, aufs deutlichste von den aromatischen Bestandteilen der Fraktionen zu unterscheiden und einwandfrei als Paraffine zu erkennen. Die Paraffine der Fraktion 300—320° waren bei Zimmer-Temperatur von mehr oder weniger fester Beschaffenheit. Aus der engeren Fraktion 310—320°, welche zur Ermittlung der Methyl-fluorene diente, wurden durch mehrfaches Behandeln mit konz. Schwefelsäure und nachfolgendes Anoxydieren mit Chromsäure feste Paraffine gewonnen. Durch Fraktionierung bei vermindertem Druck wurde daraus ein allem Anscheine nach einheitlicher Kohlenwasserstoff erhalten, welcher bei 328° (770 mm) siedet, bei 33° schmilzt und auch dem analytischen Befunde nach als *n*-Nonadecan bezeichnet werden kann.

0.1364 g Subst.: 0.4248 g CO₂, 0.1813 g H₂O.

C₁₈H₄₀. Ber. C 85.07, H 14.93. Gef. C 84.95, H 14.87.

272. Roland Scholl und Kurt Meyer: Auf synthetischen Wegen in das Gebiet des *trans-bisang*.-Diphthaloyl-anthrachinons. (Unter Mitwirkung von Horst von Hoessle und Fritz Renner.)

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 1. August 1932.)

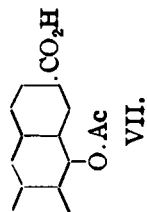
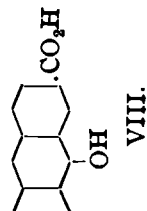
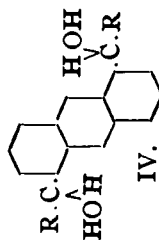
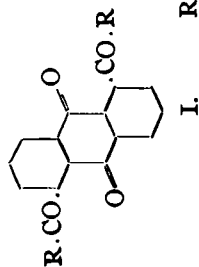
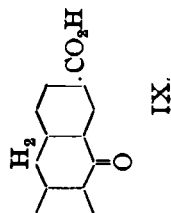
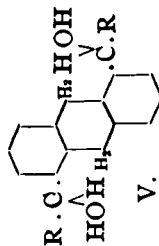
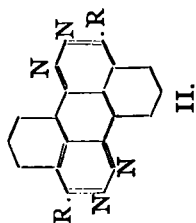
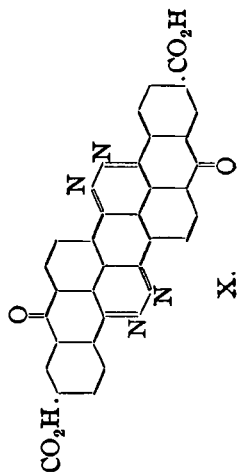
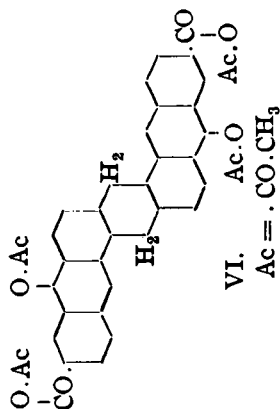
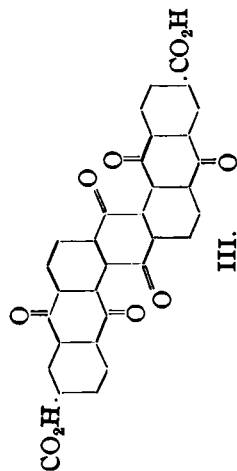
In einer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir über den oxydativen Abbau des Iso-violanthrons zu dem damals noch unbekannten *trans-bisang*.- oder 1,2,5,6-Diphthaloyl-anthrachinon („Indochinon-anthren“) berichtet und über ein aus letzterem leicht erhältliches Bis-*o*-diazin, einen braunroten Küpenfarbstoff von isoviolanthron-artiger Anellierung. Die Ausbeuten bei diesem Abbau-Verfahren ließen so sehr zu wünschen übrig, daß wir Versuche unternommen haben, das Problem auf synthetischem Wege in besserer Weise zu lösen.

1. Vom 1,5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon zur *trans-bisang*.-Diphthaloyl-anthrachinon-dicarbonsäure (III).

Die im folgenden mitgeteilten Versuche haben uns einige vielkernige Carbonsäuren in die Hände gespielt, die betreffs Unlöslichkeit in organischen Mitteln und Widerstandsfähigkeit gegen Reagenzien mit gewissen Verbindungen wetteifern, auf die wir bei der Synthese des Coronens²⁾ gestoßen

¹⁾ B. 61, 2550 [1928]. Bald darauf haben sich die I.-G. Farbenindustrie A.-G., die Deutschen Reichs-Patente 471377 und 487725 und die Graselli-Dyestuff-Corporation das Amer. Pat. 1706493 über denselben Gegenstand erteilen lassen.

²⁾ B. 65, 902 [1932].



waren. Da in solchen Fällen eine Reinigung ausgeschlossen ist, mußten bei der Darstellung besondere Methoden und Reaktions-Bedingungen aufgesucht werden, die die Stoffe unmittelbar aus der Reaktion in analysen-reinem Zustande hervorgehen ließen. Wo das nicht möglich war, mußte mit annähernd reinen Substanzen vorlieb genommen werden.

Das aus dem tautomer reagierenden Anthrachinon-1.5-dicarbon-säurechlorid als Produkt der Friedel-Craftsschen Reaktion mit Eisenchlorid in siedendem *m*-Xylol leicht erhältliche 1.5-Di-*m*-xyloyl-anthra-chinon läßt sich mit verd. Salpetersäure bei 180–190° nahezu quanti-tativ zur entsprechenden Tetracarbonsäure (I) oxydieren (blaßgelb, gibt mit Hydrosulfit ein violettes Anthrahydrochinon-Derivat), deren Formel u. a. durch die Überführbarkeit mit Hydrazin-Hydrat in die Bis-*o*-diazin-tetracarbonsäure II bestätigt wird. Die Säure I hat sich nicht direkt zur *trans-bisang*-Diphthaloyl-anthrachinon-dicarbon-säure III kondensieren lassen, es mußte der Umweg über Reduktionsprodukte eingeschlagen werden. Sie gibt, mit Zinkstaub und Natronlauge bei Anwesenheit von ammoniakali-scher Kupferlösung 120 Stdn. im offenen Gefäß gekocht oder mit Zinkstaub und Natronlauge 6 Stdn. im Rühr-autoklaven auf 200° erhitzt, eine Mischung der beiden Carbinol-tetracarbonsäuren IV und V, im ersten Falle (100°) überwiegend das Anthracen-Derivat IV, im zweiten Falle (200°) überwiegend das Dihydro-anthracen-Derivat V. Die Säure IV wird durch siedendes Phos-phorychlorid leicht zu einer Dilacton-dicarbon-säure anhydriert, was beweisend ist für ihre Struktur.

Gegen Jodwasserstoff in siedendem Eisessig unempfindlich, wird die Säure V durch wenig Jodwasserstoff in siedendem Essigsäure-anhydrid überdie (nicht gefaßte) 1.5-Dibenzyl-9.10-dihydro-anthracen-2'.4'.2''.4''-tetracarbonsäure und über deren Kondensationsprodukt IX, weiterhin durch Umwandlung der Anthron- in die Anthranol-Form VIII und deren Acetylierung überraschend glatt in das in indifferenten orga-nischen Mitteln fast unlösliche gemischte Essigsäure-dicarbon-säure-anhydrid VI verwandelt.

Diese Essigsäure-anhydrid-Jodwasserstoff-Methode zur Herbeiführung der Reduktion und des Ringschlusses ist den bekannten Methoden von Graebe-Juillard und anderen³⁾, die mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor um 200° herum arbeiten, durch die bequeme Handhabung, den glatten Ver-lauf und die Vermeidung der Gefahr der Reduktion von Carboxyl zu Methyl überlegen und von uns in der Folgezeit wiederholt auch in ein wenig abge-änderter Form mit gutem Erfolg benutzt worden. Es hat sich dabei gezeigt, daß für die zweite Teilreaktion, nämlich den Ringschluß in siedendem Essig-säure-anhydrid, etwas Halogenwasserstoff erforderlich ist, da sie offenbar über das Säurehalogenid verläuft.

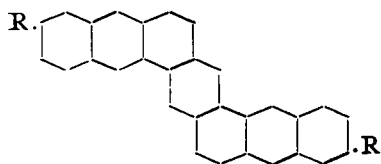
Das gemischte Säure-anhydrid VI wird durch siedendes, nicht getrock-netes Pyridin oder siedende konz. Salzsäure zur Diacetyl-dicarbon-säure VII, durch heiße verd. Natronlauge zu der in Essigsäure-anhydrid lebhaft grün fluorescierenden, wegen gelatinöser Beschaffenheit und Luft-Empfindlichkeit in reiner Form kaum isolierbaren Anthranol-carbon-säure VIII, durch mäßig konz. Salzsäure bei 220° unter gleichzeitiger Ket-

³⁾ A. 242, 214 [1887]; vergl. Ullmann, A. 291, 24 [1896]; Scholl, Neovius, B. 44, 1081 [1911]; Scholl, Meyer, B. 65, 904 [1932].

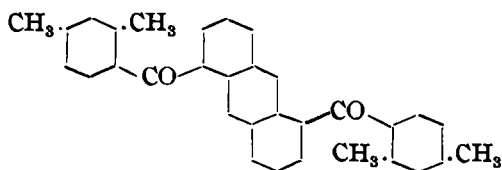
sierung zu der in Essigsäure-anhydrid nicht fluorescierenden, leicht in reiner Form faßbaren Anthron-carbonsäure IX hydrolysiert, einer Verbindung, die durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor selbst bei 240—250° nicht angegriffen wird.

Um von den Reduktionsstufen VI—IX zur *trans-bisang.*-Diphthaloyl-anthrachinon-dicarbonsäure III von indanthren-artiger Anellierung zu gelangen, bedarf es schärfster Oxydations-Bedingungen, da die Oxydations-Zwischenstufen, wohl hauptsächlich von dianthron-artiger Natur, unlöslich und sehr beständig sind. Man oxydiert mit CrO_3 in siedendem Eisessig an und vollendet die Oxydation mit CrO_3 in verd. Schwefelsäure oder mit konz. Salpetersäure, in beiden Fällen bei 210°. Die Dicarbonsäure III ist gelb, unlöslich in organischen Mitteln, in Natronlauge und Ammoniak und in kalter konz. Schwefelsäure. Mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und verd. Sodalösung gibt sie dagegen leicht schon bei mäßigem Erwärmen eine rote Küpe, die keine Verwandtschaft zur pflanzlichen Faser zeigt und mit Luft ein blaugrünes Chinhydronsalz abscheidet. Mit Hydrazin-Hydrat gibt sie leicht eine in allen organischen Mitteln, auch in Ammoniak und Natronlauge, unlösliche braunrote Bis-*o*-diazin-dicarbonsäure X von isoviolanthron-artiger Anellierung, die mit Hydrazin oder mit Hydrosulfit in sehr verdünnter ($\frac{1}{2}$ -proz.) Natronlauge eine blaue Küpe gibt, die starke Affinität zur pflanzlichen Faser zeigt, aber keine licht-echten Ausfärbungen erzeugt, weil der rotbraune Farbstoff noch leichter als Flavanthren⁴⁾ durch die Faser am Lichte reduziert wird, so daß eine unschöne Mischfarbe entsteht, die mit Oxydationsmitteln wieder in das ursprüngliche Rotbraun übergeht.

Zu dem aromatischen Grundkohlenwasserstoff XI ($\text{R} = \text{H}$) kann man auf zwei verschiedenen Wegen gelangen: Entweder man reduziert das früher¹⁾ beschriebene *trans-bisang.*-Diphthaloyl-anthrachinon (Indochinon-anthren) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 220° und dehydriert die erhaltene hellgelbe Hexahydroverbindung durch Sublimieren mit Kupferpulver im 40-mm- CO_2 -Vakuum bei 460°. Oder man reduziert und entcarboxyliert die Anthron-carbonsäure IX durch Zinkstaub-Destillation im 20-mm- CO_2 -Vakuum bei 500°. Das *trans-bisang.*-Dinaphthanthracen (XI) bildet gelbe Krystalle und löst sich in organischen Mitteln sehr schwer mit blauer Fluorescenz.



XI. ($\text{R} = \text{H}$ bzw. CH_3)



XII.

2. Vom 1.5-Di-*m*-xyloyl-anthracen (XII) zum *trans-bisang.*-Dimethyldinaphthantracen (XI) ($\text{R} = \text{CH}_3$).

Anthracen-1.5-dicarbonsäurechlorid reagiert überraschenderweise im Gegensatz zu anderen Anthracen-carbonsäurechloriden ziemlich glatt nach Friedel und Crafts und gibt mit siedendem *m*-Xylol und wenig

⁴⁾ B. 40, 1692 [1907].

sublimiertem FeCl_3 , 1,5-Di-*m*-xyloyl-anthracen (XII), dessen Struktur durch Oxydation zu dem bekannten 1,5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon sichergestellt werden konnte. Das Diketon XII liefert nach der Elbsschen Methode bei 300–400° unter Abspaltung von 2 H_2O , freilich in sehr schlechter Ausbeute, den dimethylierten Kohlenwasserstoff XI. Der umsublimierte Kohlenwasserstoff zeigt die gleichen Eigenschaften wie die methyl-freie Substanz (XI, $\text{R} = \text{H}$), mit CrO_3 in siedendem Eisessig geht er über in Dimethyl-indochinonanthren.

Am Schluß des Versuchs-Teils sind einige Verbindungen aufgeführt, die gleichfalls der Synthese des *trans-bisang*-Diphthaloyl-anthrachinons dienen sollten, sich aber bei weiterer Untersuchung als dafür untauglich erwiesen haben.

Beschreibung der Versuche.

1,5-Dibenzoyl-anthrachinon-2'.4'.2''.4''-tetracarbonsäure (I) (mit Sigfrid Hass): Man erhitzt 6 g reines, durch Umfällen aus konz. Schwefelsäure mit Wasser amorph gemachtes 1,5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon⁵⁾ mit 20 ccm verd. HNO_3 (1 Tl. Säure vom spezif. Gew. 1.4 + 2½ Tle. Wasser) 5 Stdn. auf 180–190°⁶⁾ und trennt die nach dem Erkalten in blaßgelben, langen Prismen ausgeschiedene Tetracarbonsäure von etwa unverändertem Diketon mit Ammoniak. Diese Säure (Ausbeute 88% d. Th.) ist nach den Ergebnissen der Analyse (ber. C 64.85, H 2.66; gef. C 65.20, H 2.83) und Titration (0.3020 g Sbst. in Wasser aufgeschlämmt bis zur bleibenden Rotfärbung von Phenol-phthalein: 20.5 ccm n_{10} -NaOH, statt ber. 20.4 ccm) nahezu rein. Sie krystallisiert aus 1000 Tln. Nitro-benzol in sechseckigen, langen Tafeln.

0.1508 g Sbst. (im Vakuum bei 160° getrocknet): 0.3581 g CO_2 , 0.0399 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{O}_{13}$ (592.13). Ber. C 64.85, H 2.66. Gef. C 64.76, H 2.96.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, krystallisiert aber daraus nicht schön, auch etwas löslich in heißem Wasser, aber unlöslich in Eisessig, Chloroform, Benzol und anderen Mitteln. Sie gibt mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und übersättigter Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur eine kirschrote Küpe, aus der verd. Salzsäure die 1,5-Dibenzoyl-anthrahydrochinon-2'.4'.2''.4''-tetracarbonsäure als dunkelvioletten Niederschlag fällt, löslich in Äther rotviolett mit lebhafter dunkelroter Fluoreszenz. Die kirschrote Küpe wird in der Hitze blaugrün. Auf die Ursache dieser Erscheinung, die an das Verhalten des Anthrahydrochinon-Natriums⁷⁾ erinnert, soll an anderer Stelle eingegangen werden. Versetzt man die neutrale Lösung der Säure I in Natronlauge mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, so entsteht eine orangefarbene Küpe, in der die phenolischen Hydroxyle an der Salzbildung nicht beteiligt sind. Schüttelt man diese Küpe mit Luft, was auf ein Ansäuern hinausläuft⁸⁾ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHSO}_3 + \text{NaHSO}_4$), dann scheidet sich wiederum die freie Küpensäure als violetter Niederschlag aus.

Bis-*o*-diazin der 1,5-Dibenzoyl-anthrachinon-2'.4'.2''.4''-tetracarbonsäure (II): Durch 2-stdg. Kochen von 5 g amorpher Diketon-tetracarbonsäure I mit 200 g Wasser und 7 ccm Hydrazin-Hydrat, Eingießen der

⁵⁾ A. 494, 208 [1932].

⁶⁾ Für die Verarbeitung größerer Mengen auf einmal kann man Autoklaven aus Kruppschem V2A-Stahl benutzen. Dieser erleidet, wie wir festgestellt haben, unter den genannten Bedingungen pro qcm Oberfläche einen Gewichtsverlust von nur 0.0005 g bis 0.0006 g.

⁷⁾ K. H. Meyer, A. 379, 57, 60 [1911]; Schlenk, Weickel, B. 44, 1188 [1911]; Scholl, Dehnert, Wanka, A. 493, 65 [1932].

⁸⁾ vergl. Scholl, Böttger, Hass, B. 62, 620 [1929].

dunkelgrünen Lösung (Reduktionsprodukt) in verd. Schwefelsäure und Kochen des Niederschlages in sehr verd. Schwefelsäure mit etwas Kaliumpersulfat. Die Bis-diazin-tetracarbonsäure ist braungelb, so gut wie unlöslich in organischen Mitteln, leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak, in konz. Schwefelsäure rotgelb mit blauer Fluorescenz.

0.3466 g Stbst.: 28.3 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{32}H_{16}O_8N_4$. Ber. N 9.6. Gef. N 9.3.

Versuche, die Tetracarbonsäure zur Dicarbonsäure X zu kondensieren, waren ohne Erfolg.

1.5-Bis-[α -oxy-benzyl]-anthracen-2'.4'.2''.4''-tetracarbonsäure (IV) und -9.10-dihydro-anthracen-2'.4'.2''.4''-tetracarbonsäure (V): Man erhitzt 7 g reine 1.5-Dibenzoyl-anthrachinon-2'.4'.2''.4''-tetracarbonsäure (I) mit 140 ccm 2-n. Natronlauge, 20 ccm ammoniakalischem Kupfersulfat (1 Tl. 2-n. Kupfervitriol, 2 Tle. 2-n. Ammoniak) und 32 g Zinkstaub unter Rückfluß und Rühren 120 Stdn. zum Sieden und fügt während des Erhitzens in Anteilen noch 18 g Zinkstaub und 90 ccm 2-n. Natronlauge hinzu. Dann wird in viel Wasser eingetragen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag (4 g) wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert (wobei ein kleiner Teil fast unlöslich wird, vielleicht halbseitig lactonisiert: $C_{32}H_{20}O_9$. Ber. C 70.07, H 3.65. Gef. C 70.43, H 4.26). Schön ausgebildete, farblose Nadeln.

0.1505 g, 3.946 mg, 4.122 mg Stbst. (3-mal aus Alkohol): 0.3741 g, 9.805 mg, 10.295 mg CO_2 , 0.0558 g, 1.610 mg, 1.615 mg H_2O .

$C_{32}H_{22}O_{10}$ (566.18). Ber. C 67.82, H 3.92.

$C_{32}H_{24}O_{10}$ (568.19). „ „ 67.60, „ 4.26.

Gef. „ 67.79, 77.77, 68.15, „ 4.15, 4.57, 4.39.

Das Produkt, jedenfalls zum größten Teil Anthracen-tetracarbonsäure IV, der etwas Dihydro-tetracarbonsäure V beigemischt ist, löst sich leicht in verd. Ammoniak mit blauer Fluorescenz. Die Fluorescenz in organischen Mitteln ist blauviolett.

Viel rascher erhält man ein in der Hauptsache aus der Dihydro-tetracarbonsäure bestehendes, aus Alkohol in kleinen, silberglänzenden Nadeln krystallisierendes Produkt durch 6-stdg. Erhitzen von 4.5 g Dibenzoyl-anthrachinon-tetracarbonsäure I mit 350 ccm 10-proz. Natronlauge und 45 g Zinkstaub im Rühr-autoklaven auf 200° (s. u. bei VI)⁹).

1.5-Bis-[α -oxy-benzyl]-anthracen-2'.4'.2''.4''-tetracarbonsäuredilacton (Dilacton von IV): Durch 6-stdg. Kochen vorstehend beschriebener Tetracarbonsäure IV (durch Ausfällen aus ammoniakalischer Lösung amorph gemacht) mit 170 Tln. Phosphoroxychlorid. Gelbes, mikrokristallines Pulver.

0.0962 g Stbst.: 0.2559 g CO_2 , 0.0307 g H_2O .

$C_{32}H_{18}O_8$ (530.14). Ber. C 72.44, H 3.27. Gef. C 72.55, H 3.57.

Essigsäure-[dinaphtho-2'.3': 1.2, 2''.3'': 5.6-dihydro-(9.10)-anthracen-4'.4''-diacetoxy-6'.6''-dicarbonsäure]-anhydrid (VI)¹⁰): Man erhitzt 14 g rohe, aus Ammoniak gefällte 1.5-Dibenzoyl-anthrachinon-2'.4'.2''.4''-tetracarbonsäure (I) mit 700 ccm 10-proz. Natronlauge und

⁹) Anthrachinon gibt mit Zinkstaub und Natronlauge bei 160° nach Hans Meyer Dianthronol; Monatsh. Chem. 80, 165 [1909], B. 42, 143 [1909].

¹⁰) Zur Bezifferung vergl. Stelzner, Lit.-Reg. d. Organ. Chemie 1914 und 1915, z. B. S. (44) 3.

140 g Zinkstaub im Rühr-autoklaven 7 Stdn. auf 200°, was ein Anwachsen des Druckes bis 125 Atm. zur Folge hat, trägt in 2 l siedendes Wasser ein, trocknet das aus dem Filtrat durch Salzsäure gefällte, in der Hauptsache aus der Dihydro-säure V (s. o.) bestehende Reduktionsprodukt auf Ton, löst in 500 ccm Essigsäure-anhydrid, filtriert nötigenfalls, versetzt mit 500 ccm Essigsäure-anhydrid + 20 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) und erhitzt. Die Lösung nimmt rasch eine grüne Fluoreszenz an und scheidet schon vor Erreichen des Siedepunktes das Reaktionsprodukt in feinen, gelben Nadeln aus. Zur Beendigung der Reaktion wird noch 10 Min. unter Rückfluß gekocht. 8.2 g = 52% d. Th. sofort analysen-reines Produkt.

0.1204, 0.1143 g Sbst.: 0.3165, 0.2992 g CO₂, 0.0457, 0.0435 g H₂O.

C₄₀H₂₈O₁₀. Ber. C 71.83, H 4.22. Gef. C 71.69, 71.39, H 4.24, 4.25.

Verwendet man zur Darstellung der Verbindung VI statt des rohen Reduktionsproduktes mit Zinkstaub bei 200° das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte Produkt, so wird die Ausbeute, auf letzteres berechnet, fast quantitativ, auf 1.5-Dibenzoyl-anthrachinon-tetracarbonsäure berechnet, aber schlechter; verwendet man das mit Zinkstaub bei 100° erhaltene Produkt, dann geht die Ausbeute auf 20–25% herunter.

Das gemischte Säure-anhydrid ist so gut wie unlöslich in organischen Mitteln, gibt als solches mit konz. Schwefelsäure langsam in dünnen Schichten blaue, in dicken Schichten rotviolette Lösungen, wird aber beim Erwärmen damit, desgleichen durch Ammoniak und Natronlauge, langsam entacetyliert.

Dinaphtho - 2'.3':1.2, 2''.3'': 5.6 - dihydro - (9.10) - anthracen - 4'.4'' - diacet-oxy-6'.6''-dicarbonsäure (VII): Man erhitzt das gemischte Säure-anhydrid VI entweder mit 1000 Tln. nicht getrocknetem Pyridin zum Sieden, bis alles in gelbe, blau fluoreszierende Lösung gegangen ist, oder kocht es 2 Stdn. unter Stickstoff mit 100 Tln. konz. Salzsäure. Im ersten Falle krystallisiert beim Erkalten das Pyridiniumsalz (Ausbeute etwa 55% d. Th.) in kleinen gelben Nadeln, aus dem die Carbonsäure durch Aufkochen mit verd. Salzsäure als gelbes Pulver in Freiheit gesetzt wird.

0.1470 g Sbst. (mit Pyridin bereitet und im Vakuum getrocknet), 0.1485 g Sbst. (mit konz. Salzsäure bereitet): 0.3962, 0.4002 g CO₂, 0.0501, 0.0555 g H₂O.

C₃₆H₂₄O₈. Ber. C 73.95, H 4.22. Gef. C 73.50, 73.50, H 3.81, 4.18.

Die Säure gibt mit verd. Ammoniak ziemlich rasch eine braungelbe Lösung von grüner Fluoreszenz (Quarzlampe).

1'.4''.1''.4''-Tetrahydro-4'.4''-dioxo-dinaphtho-2'.3':1.2, 2''.3'': 5.6 - dihydro - (9.10) - anthracen - 6'.6'' - dicarbonsäure (IX): Entsteht glatt bei 3–4 stdg. Erhitzen des gemischten Säure-anhydrids VI mit 30 Tln. 20-proz. Salzsäure im kohlendioxid-gefüllten Rohr auf 220°. Orangegelbes, in den üblichen organischen Mitteln unlösliches Pulver.

0.1721, 0.1732 g Sbst.: 0.4762, 0.4784 g CO₂, 0.0629, 0.0629 g H₂O.

C₃₂H₂₀O₆. Ber. C 75.27, H 3.96. Gef. C 75.46, 75.33, H 4.09, 4.06.

Löslich in kaltem verd. Ammoniak rotbraun mit gelber Fluoreszenz (Quarzlampe), in konz. Schwefelsäure kalt schwer braungelb, heiß rot (unter Sulfonierung). Mit Essigsäure-anhydrid 1 Min. gekocht, gibt es eine vollkommen fluoreszenzlose (Quarzlampe) Lösung¹¹⁾. Auf Grund dieser und der folgenden Beobachtungen halten wir den Körper für die Anthron-Form IX, ohne diese Auffassung scharf beweisen zu können.

¹¹⁾ Mit Chlor und Brom in Trichlor-benzol wurden keine einheitlichen Produkte erhalten.

Entacetyliert man das gemischte Säure-anhydrid VI unter Stickstoff mit heißer verd. Natronlauge, so fällt ein gelatinöser, orangegelber, sehr luft-empfindlicher Niederschlag, der zweifellos die Anthranol-Form VIII darstellt. Er löst sich spielend leicht in verd. Ammoniak braun mit grüner Fluoreszenz (Quarzlampe) und gibt, mit Essigsäure-anhydrid 1 Min. gekocht, eine Lösung von lebhaft grüner Fluoreszenz (Unterschied von der Anthron-Form IX). Die frisch hergestellten ammoniakalischen Lösungen lassen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ keine Farbänderung erkennen. An der Luft aufbewahrte Lösungen geben dagegen infolge der Herausbildung von Anthrachinon-Kernen rote Küpen.

Dinaphtho-2'.3':1.2, 2''.3'':5.6-anthracen (XI, R = H). — 1. *Aus der Anthron-carbonsäure IX*: Ein innig zerriebenes Gemisch der Säure mit 10 Tln. Zinkstaub wurde im Kohlendioxyd-Strom bei 20 mm auf 500° erhitzt, das in gelben gefiederten Nadeln entstandene Sublimat aus siedendem Xylol umkrystallisiert und zur Befreiung von etwas Asche im CO_2 -Vakuum bei 450° umsublimiert. — 2. *Aus 1.2, 5.6-Diphthaloyl-anthrachinon* („Indochinon-anthren“¹⁾): Wir erhitzten 0.3 g amorphes Diphthaloyl-anthrachinon mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) und 0.5 g rotem Phosphor 6 Stdn. auf 220° und sublimierten das durch Umkrystallisieren aus wenig Benzol vom Phosphor befreite, hellgelbe Reduktionsprodukt, das nach der Roh-analyse aus Hexahydro-dinaphthanthracen bestand, zur Dehydrierung mit 10 Tln. Kupferpulver fein zerrieben im 40-mm- CO_2 -Vakuum rasch bei 460°. Orangefarbenes, breite Nadeln bildendes, in guter Ausbeute entstehendes Sublimat, aus Xylol gelbe, mikroskopische Blättchen. — Die nach 1. und 2. erhaltenen aromatischen Grundkohlenwasserstoffe sind völlig identisch.

4.261 mg (nach Methode 1), 3.713 mg (nach Methode 2) Sbst.: 14.860, 12.936 mg CO_2 , 1.885, 1.651 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}$. Ber. C 95.21, H 4.79. Gef. C 95.11, 95.02, H 4.95, 4.97.

Der Kohlenwasserstoff ist in kalter konz. Schwefelsäure unlöslich, in organischen Mitteln recht schwer löslich, in siedendem Xylol etwa 1:1500. Die Lösungen zeigen blaue Fluoreszenz.

1.2, 5.6-Diphthaloyl-anthrachinon-4'.4''-dicarbonsäure (Indochinonanthren-dicarbonsäure) (III): Man kocht 7.5 g des gemischten Säure-anhydrids VI fein zerrieben 1½ Stdn. mit 750 ccm Eisessig und 25 g CrO_3 . Längeres Kochen ändert an der Zusammensetzung (gef. C 69.90, H 2.95) des bräunlichroten, in organischen Mitteln und kalter konz. Schwefelsäure unlöslichen Produktes nichts. Dieses enthält schon wechselnde Mengen Indochinonanthren-dicarbonsäure, was mit Hilfe des daraus erhältlichen Bis-diazins (s. u.) festgestellt werden kann. Von diesem Oxydationsprodukt erhitzt man 2 g mit 2 g CrO_3 und 20 ccm 10-proz. Schwefelsäure oder mit 20 ccm konz. Salpetersäure 8 Stdn. auf 210⁰¹²⁾. Bräunlichgelbes bzw. orangefarbenes Rohprodukt, das wegen seiner Unlöslichkeit nicht weiter gereinigt werden kann.

0.1780 g (mit CrO_3 , nach Abzug von 0.0010 g Asche), 0.1932 g (mit HNO_3) Sbst.: 0.4420, 0.4803 g CO_2 , 0.0394, 0.0407 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$. Ber. C 69.05, H 2.18. Gef. C 68.11, 67.80, H 2.49, 2.36.

¹²⁾ Zweckmäßiger oxydiert man vielleicht in mäßig konzentrierter H_2SO_4 , nach den Patentvorschriften in Fußnote 1.

Die gefundenen Werte für C bleiben hinter dem theoretischen Wert um durchschnittlich 1% zurück. Die guten Ausbeuten an dem Bis-*o*-diazin (s. u.) lassen aber erkennen, daß das Produkt fast ganz aus Indochinonanthren-dicarbonsäure besteht.

Bis-*o*-diazin der 1,2,5,6-Diphthaloyl-anthrachinon-4',4''-dicarbonsäure (X): Man kocht eine Aufschlammung von 0.85 g Dicarbonsäure III in 50 g Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß mit 4 ccm 50-proz. Hydrazin-Hydrat, wobei allmählich eine blauschwarze Chromohydroverbindung („Leukoverbindung“) des Bis-diazins entsteht, fällt diese durch Eintragen in verd. Schwefelsäure vollständig aus, kühlt den Niederschlag mit 5 g Na₂S₂O₄ und 500 g 2-proz. Sodälösung unter Stickstoff bei 50–60° zur Entfernung der unveränderten Ausgangssäure wiederholt aus und führt ihn durch Kochen in saurer Aufschlammung mit Kaliumpersulfat in das braunrote Bis-*o*-diazin über (0.8 g). Dieses krystallisiert aus heißer 86-proz. Schwefelsäure als (in amorphem Zustande gelbes) Sulfat in sehr schönen, grünschillernden, tafelförmigen Krystallen und wird daraus mit heißem Wasser in rotbraunen Pseudomorphosen mit grüner Oberflächenfarbe in Freiheit gesetzt.

0.1397 g Sbst.: 12.0 ccm N (19°, 746 mm).

C₃₂H₁₂O₆N₄. Ber. N 10.2. Gef. N 9.9.

Das Bis-diazin ist in konz. Schwefelsäure viel schwerer löslich als die nicht-carboxylierte Verbindung¹⁾, bei großer Verdünnung goldgelb, bei geringerer rotgelb mit gelbroter Fluorescenz im ultravioletten Licht.

1,5-Di-*m*-xyloyl-anthracen (XII): Man zerreibt 10 g Anthracen-1,5-dicarbonsäure¹³⁾ (durch Umkrystallisieren aus 35 Tln. Pyridin gereinigt) so fein wie möglich mit wenig *m*-Xylol und kocht dann mit 1.3 l *m*-Xylol und 20 g PCl₅, läßt die nach 15–20 Min. entstandene dunkelbraune Lösung des Säurechlorids einige Grade unter den Siedepunkt abkühlen und versetzt mit 0.2–0.3 g sublimiertem Eisenchlorid, was eine stürmische Chlorwasserstoff-Entwicklung zur Folge hat. Es wird noch 10 Min. gekocht, das Xylol mit Wasserdampf abgeblasen, das getrocknete Rohprodukt zur Entfernung eines schmierigen Nebenproduktes mit 250 ccm Äther, dann zur Entfernung von Carbonsäure mit 500 g heißem 3-proz. Ammoniak digeriert, und das schon recht reine Diketon (10–11 g) unter Verwendung von Tierkohle aus 120 Tln. Eisessig oder 900 Tln. Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, Schmp. 214°.

0.1344 g Sbst.: 0.4249 g CO₂, 0.0763 g H₂O.

C₃₂H₃₀O₂. Ber. C 86.84, H 5.93. Gef. C 86.42, H 6.35.

Das Diketon löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol gelb mit mattgrüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure rot mit schwach himbeerfarbener (an der Quarzlampe stark ziegelroter) Fluorescenz. Mit Chromsäure in Eisessig entsteht 1,5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon⁵⁾ vom Schmp. 263°.

6',6''-Dimethyl-dinaphtho-2',3':1,2,2'',3''-5,6-anthracen (XI, R = CH₃): Wir erhitzten 3.5 g 1,5-Di-*m*-xyloyl-anthracen mit 9 g ausgeglühtem Quarzsand in einer 200-ccm-Retorte im Metallbade 1 Stde. auf etwa 300°, gingen dann langsam bis 400°, wobei Wasser überging und Öldämpfe auftraten, und erhitzten schließlich einige Minuten kräftig über

¹³⁾ Coulson, Journ. chem. Soc. London 1930, 1931. Wir hatten die Säure schon 1927 dargestellt.

freier Flamme, wobei sich die Masse unter starker Verkohlung aufblähte. Der schwarze Kuchen wurde mit siedendem Benzol erschöpfend ausgezogen, das beim Erkalten sich ausscheidende, gelbbraune Produkt (0.2 g) im 20-mm-CO₂-Vakuum bei 360–400° sublimiert und die schönen, gelben, derben Krystalle (0.07 g = 2.2% d. Th.) für die Analyse aus Pyridin umkrystallisiert. Feine, gelbe Blättchen.

3.054 mg Sbst. (nach Abzug von 0.009 mg Asche, bei 150° getrocknet): 10.580 mg CO₂, 1.480 mg H₂O.

C₃₂H₂₂. Ber. C 94.54, H 5.46. Gef. C 94.46, H 5.42.

Der Kohlenwasserstoff ist wie die methyl-freie Stammsubstanz (s. o.) sehr schwer löslich in organischen Mitteln mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz. Bei 2-stdg. Kochen der Lösung in Eisessig mit der theoretischen Menge CrO₃ entsteht das entsprechende 4'.4''-Dimetho-1.2,5,6-diphthaloyl-anthrachinon; es scheidet sich aus der eingeeengten Lösung bei vorsichtigem Wasser-Zusatz in gelblichen, feinen Krystallen aus und zeigt das gleiche Verhalten wie die nicht-methylierte Verbindung¹⁾.

Anhang.

2.6-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon (analog I) (Otto Hille): Man läßt 1 Tl. Anthrachinon-2.6-dicarbonsäurechlorid¹⁴⁾ in 60 Tln. Nitro-benzol mit 1 Tl. *m*-Xylol und 2 Tln. gepulvertem Aluminiumchlorid 4 Tage bei 0° stehen, erwärmt dann 2 Stdn. auf 50° und arbeitet sachgemäß auf. Das feste graue Rohprodukt wird mit Ammoniak, dann zur Entfernung einer fluorescierenden Beimengung mit Alkohol ausgezogen und durch Umkrystallisieren aus Pyridin gereinigt. Ausbeute 60% d. Th. Gelbliche, kleine Nadeln, Schmp. 256°.

0.1286 g Sbst.: 0.3828 g CO₂, 0.0583 g H₂O.

C₃₂H₂₄O₄. Ber. C 81.32, H 5.12. Gef. C 81.18, H 5.07.

Die erwähnte fluorescierende Beimengung ist ein durch die reduzierende Wirkung von Xylol + AlCl₃ und weitergehende Kondensation entstandener Körper von Anthranol-Natur, der bei längerem Erhitzen des Säurechlorids mit Xylol und AlCl₃ auf 80–90° neben noch ferneren, in Natronlauge nicht mehr löslichen Reduktionsprodukten vorwiegend entsteht¹⁵⁾.

1.5-Dichlor-2.6-dimethyl-anthrachinon (Otto Hille): Aus 4 g 2.6-Dimethyl-anthrachinon in 15 g Nitro-benzol, 25 g Sulfurylchlorid und 0.5 g Jod nach dem Verfahren von Ullmann¹⁶⁾ für die Darstellung

¹⁴⁾ Seer, Monatsh. Chem. **32**, 164 [1911]. Die von Seer durch Oxydation von 2.6-Dimethyl-anthrachinon mit CrO₃ in Eisessig bereitete 2.6-Dicarbonsäure entsteht auch durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes *p*-Tolyl-*m*-xylyl-*keton* (4) CH₃.C₆H₄(1).CO(1').C₆H₃(CH₃)₂(2',4') bei 180° im Sonnenlicht, bis die Masse nach Aufnahme von etwa 6 Cl dickflüssig geworden ist (bei Verwendung von 5 g Keton nach etwa 16 Stdn.), Verdünnen mit Nitro-benzol, was die weitere Chlorierung erheblich beschleunigt, und weiteres Chlor-Einleiten bis zu einer Gewichtszunahme für etwa 9 Atome Chlor. Nach Abblasen des Nitro-benzols erhitzt man den festen roten Rückstand 5 Stdn. mit 110 Tln. konz. H₂SO₄ auf 130°, gießt auf Eis und krystallisiert die rohe Anthrachinon-2.6-dicarbonsäure aus konz. Salpetersäure um. Ausbeute gut. Das daraus bereitete Säurechlorid schmolz wie das von Seer bei 197°.

¹⁵⁾ vergl. die Bildung von Anthranol aus Anthrachinon, *m*-Xylol und AlCl₃ bei 80–90° (A. **493**, 95 [1932]). Mit Naphthalin an Stelle von Xylol entsteht unter gleichen Bedingungen kein ähnliches Produkt, sondern in normaler Reaktion 2.6-Dinaphthoyl-anthrachinon. Seer, Monatsh. Chem. **32**, 165 [1911]. ¹⁶⁾ B. **49**, 737 [1916].

von 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon. Bildet, durch Umkrystallisieren erst aus Alkohol, dann aus Eisessig gereinigt, lange, grüngelbe Nadeln und schmilzt bei 295°. Ausbeute 50% d. Th.

0.1087 g Sbst.: 0.1020 g AgCl.

$C_{16}H_{10}O_2Cl_2$. Ber. Cl 23.25. Gef. Cl 23.21.

Bleibt die Reaktion (aus unbekannten Gründen) aus, dann kann man das 2.6-Dimethyl-anthrachinon in 54 Tln. konz. Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Jod bei 100° mit gasförmigem Chlor chlorieren, muß aber die Gewichts-Zunahme genau verfolgen, da durch die Beteiligung der Methyle leicht überchloriert wird, was für die Darstellung der Dichlor-dicarbonensäure (s. u.) allerdings belanglos ist. Das Dichlor-dimethyl-anthrachinon krystallisiert z. T. schon beim Erkalten aus der konz. Schwefelsäure in schönen gelben Nadeln aus.

1.5-Dichlor-anthrachinon-2.6-dicarbonensäure (Otto Hille):

Durch 5-stdg. Erhitzen von 1.5-Dichlor-2.6-dimethyl-anthrachinon mit 16.5 Tln. Salpetersäure ($d = 1.1$) auf 200–220°¹⁷⁾, Umfällen der auskrystallisierten Säure aus verd. Natronlauge und Umkrystallisieren aus konz. Salpetersäure. Feine, gelbe Nadeln. Ausbeute nahezu quantitativ. Die Säure gibt zwischen 320° und 330° eine dunkelbraune Schmelze, ist sehr schwer löslich in organischen Mitteln, ein wenig in Wasser, und gibt mit alkalischem $Na_2S_2O_4$ eine rote, küpen-artige Lösung.

0.0999 g Sbst.: 0.0793 g AgCl.

$C_{16}H_6O_6Cl_2$. Ber. Cl 19.45. Gef. Cl 19.64.

2.6-Dimethyl-anthrachinon-1-carbonsäure (Erich Clar)¹⁸⁾: Aus 2.6-Dimethyl-1.9-benzanthron-(10)¹⁹⁾ durch etwa $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen in wenig Eisessig mit CrO_3 in geringem Überschuß. Die aus Ammoniak umgefällte Säure krystallisiert aus Eisessig in blaßgelben Nadeln und schmilzt bei 234°.

0.1641 g Sbst.: 0.4357 g CO_2 , 0.0633 g H_2O .

$C_{17}H_{12}O_4$. Ber. C 72.83, H 4.32. Gef. C 72.41, H 4.32.

¹⁷⁾ Einfacher oxydiert man zweifellos nach der Methode des Schweiz. Patentes 106 216 mit MnO_2 in konz. Schwefelsäure. ¹⁸⁾ Diplomarbeit, Dresden 1926.

¹⁹⁾ Fritz Mayer, Fleckenstein, Günther, B. 63, 1471 [1930]. Clars Dimethylbenzanthron war aus dem damals noch unbekannten, später von Mayer u. Günther (B. 63, 1460 [1930]) beschriebenen 2.6-Dimethyl-anthron mit Glycerin und Schwefelsäure bei 120° bereitet.